

PRODUCTION OF INCLUSION COMPOUND

Publication number: JP4290835 (A)

Publication date: 1992-10-15

Inventor(s): SUZUKI JUNJI; ASAHI HIROKO; YONEI YOSHIO;
SHIGEMATSU HITOSHI +

Applicant(s): JAPAN TOBACCO INC +

Classification:


- international: **A61L9/01; B01D11/00; C07B63/02; C07C29/88; C07C35/12;
C11B9/02; A61L9/01; B01D11/00; C07B63/00; C07C29/00;
C07C35/00; C11B9/02;** (IPC1-7): A61L9/01; B01D11/00;
C07B63/02; C07C35/12; C11B9/02

- European:

Application number: JP19910052604 19910318

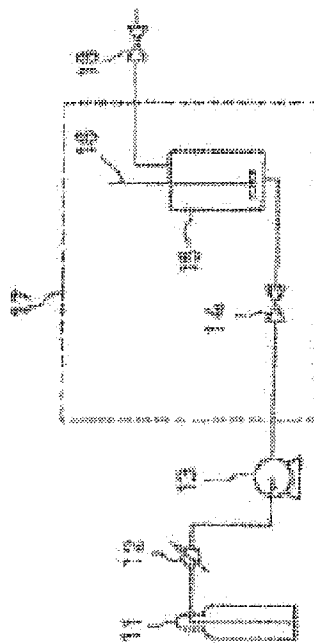
Priority number(s): JP19910052604 19910318

Also published as:

 JP3043085 (B2)

Abstract of **JP 4290835 (A)**

PURPOSE:To produce an inclusion compound having high inclusion ratio of guest component with a smaller amount of carbon dioxide consumed than a conventional method. **CONSTITUTION:**As a first process, a guest and a host components are prepacked into an inclusion tank 15, as a second process, carbon dioxide is introduced into the inclusion tank 15 under pressure and the guest component is dissolved to form a saturated dissolution phase of the guest component. As a third process, a stirrer 16 is operated, the saturated dissolution phase is brought into contact with the host component in the inclusion tank 15 while controlling temperature to include the guest component in the host component.; In the first process, an excessive amount of the guest component is packed into the inclusion tank 15 so that an undissolved guest component remains after the saturated dissolution phase is formed by the second process.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

[Title of the Invention]

Method for Producing Inclusion Compound

[Abstract]

5 [Object] An object of the present invention is to produce an inclusion compound at a high rate of inclusion of a guest component with a smaller amount of consumption of carbon dioxide than that in conventional methods.

[Essential Features] In the first step, a guest component and a
10 host component are previously charged into an inclusion tank 15. In the second step, carbon dioxide is injected into the inclusion tank 15, so that the guest component is dissolved therein to form a saturated dissolved phase of the guest component. In the third step, a stirrer 16 is operated, and the
15 saturated dissolved phase is brought into contact with the host component under temperature control in the inclusion tank 15, so that the guest component is included in the host component. In the first step, such an excessive amount of the guest component that some of the guest component can remain
20 undissolved even after the saturated dissolved phase is formed in the second step is charged into the inclusion tank 15.

[Claims]

- [Claim 1] A method for producing an inclusion compound, comprising: a first step of previously charging a guest component and a host component into an inclusion tank; a
- 5 second step of introducing high-pressure carbon dioxide into the inclusion tank to dissolve the guest component therein so that a saturated dissolved phase of the guest component can be formed; and a third step of bringing the saturated dissolved
- 10 phase into contact with the host component in the inclusion tank so that the guest component is included in the host component, wherein in the first step, such an excessive amount of the guest component that some of the guest component can remain undissolved even after the saturated dissolved phase is formed in the second step is charged into the inclusion tank.
- 15 [Claim 2] The method for producing an inclusion compound according to Claim 1, wherein in the first step, 10 to 50% by weight of water is added, based on the amount of the host component.

[Specification]

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] The present invention relates to
5 a method for producing an inclusion compound using
high-pressure carbon dioxide as a medium.

[0002]

[Prior Art] Methods based on the application of inclusion
compounds have been proposed to efficiently collect natural
10 flavor components, which are extracted from plants, fruits, etc.

[0003] In such methods, guests components such as unstable
natural flavor components extracted from natural products are
included in a host component to form an inclusion compound so
that the guest components are stabilized and collected.

15 [0004] In general, cyclodextrins are used as a host component
in forming the inclusion compound. The cyclodextrins, which
are specific oligosaccharides made up of glucose molecules
bound together in a ring, exhibit hydrophilicity and lipophilicity
at the peripheral part and in the inner pore part, respectively,
20 and form a cyclic structure having the ability to include various
molecules within the inner pore part. Therefore, the
cyclodextrins can form inclusion compounds by absorbing
various substances into the interior, and this ability is used in
various fields such as food products and pharmaceuticals.

25 [0005] Specific examples of the effect include allowing volatile
substances to be included in cyclodextrin so that the substances
are made non-volatile and stable, allowing easily oxidizable or
photo-decomposable substances to be included in the same
manner to protect them, and allowing various substances to be
30 included so that their physical properties (such as solubility,
moisture absorbing properties, curing rate, and crystallization
properties) or chemical reactivity can be improved or modified.
As mentioned above, cyclodextrins are particularly preferred
compounds for unstable natural flavor components to be
35 included, stabilized and collected.

[0006] For example, Gekkan Food Chemical (Monthly Food

Chemical), 11, 1989, pp. 31-66 and Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 50-82262 disclose methods of producing inclusion compounds for collecting natural flavor components as mentioned above. In these methods, first, a guest component

5 (the component to be included, such as a natural flavor component) is mixed with a host component (a cyclodextrin) in water or an appropriate solvent at room temperature and normal pressure so that the guest component is included in the host component. Subsequently, a further process such as

10 freeze drying, spray drying, or drying under reduced pressure is performed, so that the desired inclusion compound is obtained. However, these methods have a problem in which the rate of inclusion of the guest component is low in the resulting inclusion compound.

15 [0007] Against this problem, there have been recently proposed a method of producing inclusion compounds by a supercritical carbon dioxide extraction method using high-pressure gas as a medium. For example, such a method is described in JP-A No. 62-148598.

20 [0008] Fig. 2 is a general flow diagram of such a method, which will be described with reference to the drawing. First, a guest component (natural flavor component)-containing material is charged into an extraction tank 24, and carbon dioxide, which is pressurized and heated to a point equal to or higher than the

25 supercritical point, is supplied from a carbon dioxide bomb 21 through a pressure pump 23. The supercritical carbon dioxide is brought into contact with the guest component (natural flavor component)-containing material in the extraction tank 24, so that the guest component is dissolved in the supercritical carbon

30 dioxide. The resulting dissolved phase is then supplied through a decompression valve 29 to an inclusion tank 25 which contains a host component (cyclodextrin), so that the guest component is released from the dissolved phase by the reduction in pressure or temperature and included in the host

35 component.

[0009] However, the above method has a problem in which the

steps of extracting the guest component in the extraction tank 24, allowing it to be included in the host component in the inclusion tank 25, and discharging carbon dioxide from the inclusion tank 25 are continuously performed by a circulation
5 method.

[0010] Specifically, during the operation of the method, a certain amount of the guest component corresponding to the saturated solubility at the pressure set at the decompression valve 28 is discharged from the inclusion tank 25 through the
10 decompression valve 28. Therefore, a large amount of loss is generated, which theoretically corresponds to the product of the discharged amount of carbon dioxide and the saturated solubility of the guest component at the pressure for the discharge. There is also another problem in which since carbon
15 dioxide is continuously circulated, it is consumed in a relatively large amount.

[0011] At the initial stage of the operation of the method, the concentration of the guest component in the dissolved phase is high so that the inclusion into the host component efficiently
20 proceeds in the inclusion tank 25. However, the concentration of the guest component in the dissolved phase decreases with time, so that the efficiency of the inclusion into the host component decreases. In addition, a reverse reaction occurs in which the guest component is dissociated from the inclusion
25 compound once formed. As a result, the above method cannot produce an inclusion compound with a high rate of inclusion of the guest component.

[0012] In the extraction step of the above method, the guest component is dissolved in supercritical carbon dioxide
30 theoretically to the saturated solubility. However, the pressure of the dissolved phase being supplied to the inclusion tank 25 is reduced to the pressure in the inclusion tank 25 by means of the decompression valve 29, and therefore, a certain amount of the guest component corresponding to the excess amount over
35 the saturated solubility at the corresponding pressure is precipitated from the dissolved phase before subjected to the

inclusion reaction in the inclusion tank 25. The precipitate is deposited on the inner wall and any other part of the piping connecting the extraction tank 24 and the inclusion tank 25 to interfere with the operation and cause a loss of the guest component.

[0013] Besides the above circulation method, JP-A No. 63-141559 discloses a semi-batch method for performing the step of guest component extraction and the step of inclusion into a host component. This method is performed using an extraction tank 24 according to the above circulation method, but in this method, the step of bringing supercritical carbon dioxide into contact with a guest component to dissolve the guest component in the supercritical carbon dioxide phase is performed only for a certain period of time. In this method, the dissolved phase formed is supplied to an inclusion tank 25 under a constant pressure produced by controlling a decompression valve 29 provided between the extraction tank 24 and the inclusion tank 25.

[0014] Even in the semi-batch method, however, the efficiency of the inclusion into the host component decreases with time, although at the initial stage of the operation, the inclusion into the host component efficiently proceeds as in the above circulation method. In the inclusion tank 25, the guest component is also dissociated from the inclusion compound once formed, and the dissociation reaction and the intended inclusion reaction compete against each other, so that the rate of inclusion of the guest component in the resulting inclusion compound is determined in such a state, which makes it difficult to increase the inclusion rate to a certain value or more.

[0015] As described above, conventional methods cannot produce inclusion compounds with a high rate of inclusion of guest components or efficiently collect unstable natural flavor components and other components. Conventional methods also have a serious economical problem such as a large amount of consumption of carbon dioxide used as a medium.

[0016]

[Problems to be Solved by the Invention] The present invention has been made in light of the problems described above, and an object of the invention is to provide a method for producing an inclusion compound with a high rate of inclusion of a guest component using carbon dioxide as a medium. More specifically, an object of the invention is to provide a method for producing an inclusion compound with a high inclusion rate in which the amount of carbon dioxide consumed is smaller than that in conventional methods.

10 [0017]

[Means for Solving the Problems] The method of the present invention for producing an inclusion compound comprises a first step of previously charging a guest component and a host component into an inclusion tank, a second step of introducing high-pressure carbon dioxide into the inclusion tank to dissolve the guest component therein so that a saturated dissolved phase of the guest component can be formed, and a third step of bringing the saturated dissolved phase into contact with the host component in the inclusion tank so that the guest component is included in the host component, wherein in the first step, such an excessive amount of the guest component that some of the guest component can remain undissolved even after the saturated dissolved phase is formed in the second step is charged into the inclusion tank. Fig. 1 is a general flow diagram for carrying out the method of the invention. The invention is described in detail below with reference to the drawing.

[0018] In the first step, a guest component and a host component are previously charged into an inclusion tank 15. The inclusion tank 15 preferably has a stirring function (such as a stirrer 16) and a temperature controlling function.

[0019] For example, the guest component to be used in the first step may be a flavor component of food, fruit, etc. (such as limonene or linalool), a pungent principle (such as allyl isothiocyanate), a volatile substance such as menthol, an easily oxidizable substance (such as fatty acid or vitamin), or an easily

decomposable or alterable substance (such as a natural colorant).

[0020] In the first step, not only a single compound but also a guest component-containing material such as a plant itself
5 (flower, fruit or the like) may be charged into the inclusion tank 15. In this case, the plant has to be separated from the host component after the process is completed.

[0021] On the other hand, cyclodextrins as mentioned above may be used as the host component. Specific examples of
10 cyclodextrins include conventional type cyclodextrins obtained by allowing an enzyme to act on starch, and branched cyclodextrins obtained by adding maltooligosaccharide to the conventional type cyclodextrins (such as glucosyl- α -cyclodextrin, maltosyl- α -cyclodextrin, dimaltosyl- α -cyclodextrin, and
15 diglucosyl- α -cyclodextrin).

[0022] In the first step, the guest component has to be charged in such an excessive amount that some of the guest component can remain undissolved even after the saturated dissolved phase is formed in the second step. Specifically, the molar
20 ratio of the guest component to the host component is from 0.01 to 1, preferably from 0.125 to 0.75.

[0023] Additionally, a small amount of water is preferably added in the first step. The reason for this is as follows. When commercially available cyclodextrin is used as the host
25 component in the first step, the inclusion reaction in the subsequent steps is considered to be caused by a difference in hydrophobicity between the peripheral portion and the inner pore portion of the host component.

[0024] More specifically, the hydrophobic guest component
30 existing on the peripheral portion of the host component would repel it due to its hydrophilicity and migrate to the hydrophobic inner pore portion of the host component to be included in the host component. Therefore, if the peripheral portion of the host component, on which the guest component first exists, has
35 increased hydrophilicity, there would be a large difference in hydrophobicity between the peripheral portion and the inner

pore portion of the host component, so that the guest component can more vigorously migrate from the peripheral portion to the inner pore portion of the host component. Thus, if water exists on the peripheral portion of the host component,

5 the resulting inclusion compound can have a higher inclusion rate. In the first step, therefore, a small amount of water is preferably added. Water may be added in an amount of 10 to 50% by weight, preferably 25 to 40% by weight, based on the amount of the host component.

10 [0025] The second step is then performed, which includes closing a stop valve 18, opening another stop valve 14, and putting a pressure pump 13 into operation so that carbon dioxide is forced into the inclusion tank 15. Thus, the guest component is dissolved in high-pressure carbon dioxide, so that

15 a saturated dissolved phase of the guest component is formed. In the second step, the pressure in the inclusion tank 15 may be set at 0 to 500 kg/cm², preferably 50 to 300 kg/cm².

[0026] The third step is then performed, which includes closing the stop valve 14, putting the stirrer 16 into operation to bring

20 the saturated dissolved phase into contact with the host component in the inclusion tank 15 under temperature control so that the guest component is included in the host component.

[0027] In the third step, the temperature in the inclusion tank 15 may be set at 10 to 80°C, preferably 40 to 50°C. The

25 temperature is stabilized by means of a thermostatic chamber 17. In the third step, the reaction time may be from 30 minutes to 2 hours. The second and third steps can proceed substantially at the same time.

[0028] After the third step is completed, a stop valve 18 is

30 opened so that the pressure in the inclusion tank 15 is released, and the resulting inclusion compound is taken out. Finally, the inclusion compound may be obtained by drying it by a conventional method. Alternatively, it may be dried after the remaining excess of the guest component is washed out with an

35 appropriate solvent.

[0029]

[Operation] According to the method of the present invention for producing an inclusion compound, the guest component is dissolved in high-pressure carbon dioxide in the second step so that the equilibrium solubility can be reached and that a saturated dissolved phase can be formed, and then, in the third step, the saturated dissolved phase is brought into contact with the host component so that the guest component is included in the host component. After the second step, some of the guest component can remain undissolved. Therefore, only part of the guest component, which can be consumed by the inclusion reaction with the host component, is dissolved in the high-pressure carbon dioxide, and the reaction cycle in the second and third steps can be repeated in the same manner as described above. Thus, the host component can always come into contact with a high-pressure, carbon dioxide solution phase saturated with the guest component, when the guest component is included, so that the finally obtained inclusion compound can have a high rate of inclusion of the guest component.

[0030] In addition, the method of the invention for producing an inclusion compound is a batch method, which includes the first step of charging certain amounts of the guest component and the host component into the inclusion tank prior to other components and the following step of allowing the inclusion reaction of only the charged amount of the guest component to proceed in the same tank. In the method of the invention, therefore, there is no need to continuously circulate the carbon dioxide medium as in a conventional technique, so that the amount of consumption of carbon dioxide can be reduced.

[0031]

[Examples] Examples of the present invention are described below. It will be understood that the examples are described for easy understanding of the invention and not intended to limit the scope of the invention. Each of the examples was performed using an experimental system according to the batch flow shown in Fig. 1, and each of the comparative examples was performed using an experimental system according to the

circulation flow shown in Fig. 2.

(Example 1)

[0032] An aqueous solution was prepared by adding 15 g of water to 35 g of commercially available branched cyclodextrin powder (host component). The aqueous cyclodextrin solution and L-menthol (guest component) in the same number of moles (4 g) as the cyclodextrin were charged into the inclusion tank 15. The stop valve 18 was then closed, while the stop valve 14 was opened, and the pressure pump 13 was operated, so that carbon dioxide was forced into the inclusion tank 15. The stop valve 14 was then closed, and stirring (1,200 rpm) was performed for 2 hours using the stirrer 16 under the conditions of a pressure of 50 kg/cm² and a temperature of 50°C in the inclusion tank 15, so that an inclusion reaction was allowed to proceed.

[0033] The stop valve 18 was then opened, and L-menthol-cyclodextrin inclusion compound powder was taken out of the inclusion tank 15 and freeze-dried. The inclusion compound powder was further washed with chloroform so that the unincluded L-menthol was removed. A certain amount of the washed inclusion compound powder was then sampled and dissolved in 4 ml of water, so that the L-menthol was dissociated, and 1 ml of chloroform was further added thereto, with which the L-menthol was extracted. The chloroform layer containing the extracted L-menthol was analyzed by gas chromatography. The total amount of carbon dioxide consumed by all of the steps in the example was 21.66 liters.

(Examples 2 to 4) The same process and analysis as in Example 1 were performed, except that the pressure was set at 100, 200, or 300 kg/cm² during the inclusion reaction.

(Comparative Example 1: Production of Inclusion Compound by Circulation Method)

[0034] An aqueous cyclodextrin solution prepared by the same method as in Example 1 was charged into an inclusion tank 25, and L-menthol in the same number of moles was charged into an extraction tank 24. Carbon dioxide from a carbon dioxide

bomb 21 was forced into the extraction tank 24 and the inclusion tank 25 in this order through a pressure pump 23 at a flow rate of 0.6 liters/minute. The pressure in the inclusion tank 25 was controlled to 50 kg/cm² using a decompression valve 28, and stirring (1,200 rpm) was performed at a temperature of 50°C for 2 hours using a stirrer 26 so that an inclusion reaction was allowed to proceed. L-menthol-cyclodextrin inclusion compound powder was then taken out of the inclusion tank 25, and the same process and analysis as in Example 1 were performed. The total amount of carbon dioxide consumed by all of the steps in the comparative example was 82.82 liters.

(Comparative Examples 2 to 4) The same process and analysis as in Comparative Example 1 were performed, except that the pressure was set at 100, 200, or 300 kg/cm² during the inclusion reaction.

(Comparative Example 1: Production of Inclusion Compound at Room Temperature and Normal Pressure)

[0035] An aqueous cyclodextrin solution prepared by the same method as in Example 1 was mixed with L-menthol (4 g), which had previously dissolved in a small amount of ethanol, and the mixture was stirred at room temperature for 5 minutes in a high-speed stirring machine (10,000 rpm). Subsequently, the mixture solution was freeze-dried and then measured for the amount of inclusion by the same method as in Example 1.

(Comparative Example 2: Production of Inclusion Compound by Semi-Batch Method)

[0036] An aqueous cyclodextrin solution prepared by the same method as in Example 1 was charged into the inclusion tank 25, and L-menthol in the same number of moles was charged into the extraction tank 24. A pressure pump 23 was operated, and carbon dioxide was supplied from a carbon dioxide bomb 21 to the extraction tank 24 and the inclusion tank 25 at a certain flow rate. The pressure was controlled to 100 kg/cm² by means of a decompression valve 28, and stirring (1,200 rpm) was performed at a temperature of 50°C so that an inclusion

reaction was allowed to proceed.

[0037] After the inclusion reaction was completed, carbon dioxide was released from the extraction tank 24 and the inclusion tank 25, and L-menthol-cyclodextrin inclusion compound powder was taken out of the inclusion tank 25 and subjected the same process and analysis as in Example 1.

[0038] Table 1 below shows the amount of inclusion of menthol (inclusion rate) obtained in each of Examples 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 4 and 1 and 2 and the amount of carbon dioxide consumed in each of the examples and the comparative examples.

[0039]

[Table 1]

Set pressure (kg/cm ²)	Examples 1 to 4 (Batch method)		Comparative Examples 1 to 4 (Circulation method)	
	Amount of gas (l) *a	Amount of inclusion (mg/g *b) (Inclusion rate (mol%)) *c	Amount of gas (l) *a	Amount of inclusion (mg/g *b) (Inclusion rate (mol%)) *c
50 (Example 1, Comparative Example 1)	21.66	36.43 (29.4)	82.82	1.22 (1.0)
100 (Example 2, Comparative Example 2)	57.18	36.68 (29.6)	184.1	28.07 (22.6)
200 (Example 3, Comparative Example 3)	109.49	27.31 (22.0)	233.94	19.01 (15.3)
300 (Example 4, Comparative Example 4)	112.39	25.98 (21.0)	241.0	16.24 (13.1)

Comparative Example 1*: Amount of inclusion (inclusion rate) at room temperature and normal pressure, 27.54 (22.2)

Comparative Example 2*: Amount of inclusion (inclusion rate)

by semi-batch method, 7.67 (6.2), Consumed amount of carbon dioxide, 78.79 l

*a, amount of gas: amount of carbon dioxide consumed by all steps in each example

5 *b, amount of inclusion: weight of menthol included in 1 g of cyclodextrin

*c, inclusion rate: molar ratio of included menthol to cyclodextrin

10 [0040] Based on the results in Table 1, the rate of inclusion of L-menthol in each of the examples and the comparative examples is plotted against each pressure during the inclusion reaction. Fig. 3 shows the relationship between the rate of inclusion of L-menthol and the pressure.

15 [0041] As shown in Table 1 and Fig. 3, the production method of the invention can produce an inclusion compound with a high inclusion rate as compared with conventional methods. The production method of the invention also can reduce the consumed amount of carbon dioxide used as a medium.

20 (Examples 5 to 7)

[0042] The same process and analysis as in Example 1 were performed, except that L-menthol and cyclodextrin were charged into the inclusion tank 15 in a molar ratio of added L-menthol to cyclodextrin of 12.5 mol%, 25.0 mol%, or 50
25 mol% and that the pressure was set at 100 kg/cm² during the inclusion reaction.

(Comparative Examples 5 to 7: Production of Inclusion Compound by Circulation Method)

[0043] The same process and analysis as in Comparative
30 Example 1 were performed, except that L-menthol and cyclodextrin were charged into the extraction tank 24 and the inclusion tank 25, respectively, in a molar ratio of added L-menthol to cyclodextrin of 12.5 mol%, 25.0 mol%, or 50 mol% and that the pressure was set at 100 kg/cm² during the
35 inclusion reaction.

[0044] Table 2 below shows the amount of inclusion of

L-menthol (inclusion rate) obtained in each of Examples 5 to 7 and Comparative Examples 5 to 7 and the amount of carbon dioxide consumed in each of the examples and the comparative examples.

5 [0045]

[Table 2]

L-menthol content (mol%) *d	Examples 2, 5, 6, 7 (Batch method)		Comparative Examples 2, 5, 6, 7 (Circulation method)	
	Amount of gas (l) *a	Amount of inclusion (mg/g *b) (Inclusion rate (mol%)) *c	Amount of gas (l) *a	Amount of inclusion (mg/g *b) (Inclusion rate (mol%)) *c
12.5 (Example 5, Comparative Example 5)	68.00	12.32 (9.9)	92.70	8.75 (7.1)
25.0 (Example 6, Comparative Example 6)	74.20	22.23 (17.9)	133.30	18.43 (14.9)
50.0 (Example 7, Comparative Example 7)	79.64	28.79 (23.2)	140.46	20.87 (16.8)
100 (Example 2, Comparative Example 2)	57.18	36.68 (29.6)	184.10	28.07 (22.6)

*a, amount of gas: amount of carbon dioxide consumed by all steps in each example

10 *b, amount of inclusion: weight of menthol included in 1 g of cyclodextrin

*c, inclusion rate: molar ratio of included menthol to cyclodextrin

*d, content: molar ratio of added L-menthol to dextrin

15 [0046] Based on the results in Table 2, the rate of inclusion of L-menthol in each of the examples and the comparative

examples is also plotted against each molar ratio of added L-menthol. Fig. 4 shows the relationship between the rate of inclusion of L-menthol and the molar ratio of added L-menthol.

[0047] Table 2 and Fig. 4 also show the data obtained in
5 Example 2 and Comparative Example 2 described above in which the molar ratio of added L-menthol to cyclodextrin was 100 mol%.

[0048] As shown in Table 2 and Fig. 4, the production method of the invention can produce an inclusion compound with a high
10 inclusion rate as compared with conventional methods. The production method of the invention also can reduce the consumed amount of carbon dioxide used as a medium.

[0049]

[Effects of the Invention] As described in detail above, the
15 method of the present invention for producing an inclusion compound is significantly effective in increasing the rate of inclusion of the guest component and in reducing the consumed amount of carbon dioxide used as a medium.

[Brief Description of the Drawings]

20 Fig. 1 is a general flow diagram of the method of the present invention for producing an inclusion compound;

Fig. 2 is a flow diagram of a circulation- or semi-batch-type method for producing an inclusion compound;

Fig. 3 is a graph of a plot of each rate of inclusion of
25 L-menthol versus each pressure during the inclusion reaction (a graph showing the relationship between the rate of inclusion of L-menthol and the pressure); and

Fig. 4 is a graph of a plot of each rate of inclusion of L-menthol versus each molar ratio of added menthol (to cyclodextrin) (a graph showing the relationship between the
30 rate of inclusion of L-menthol and the molar ratio of added L-menthol).

[Description of Reference Numerals]

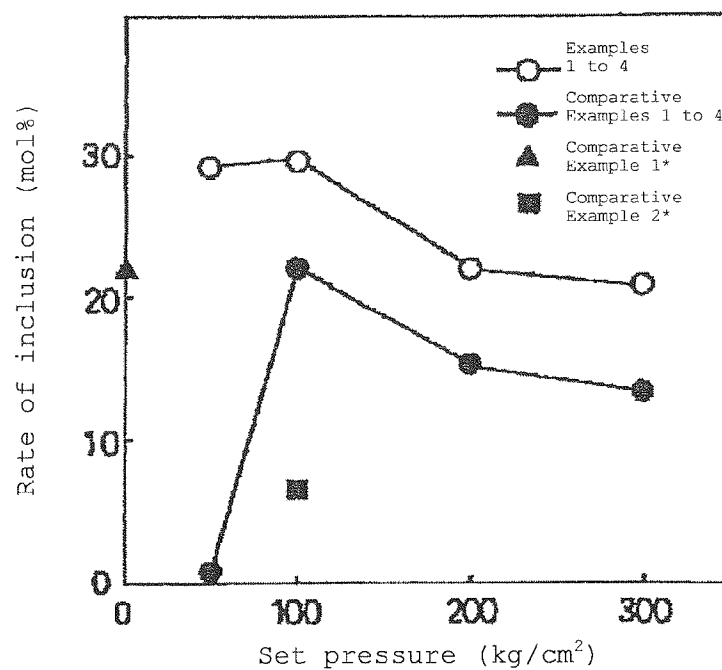
11, 21: a carbon dioxide bomb; 12, 22: a cooler; 13, 23: a
35 pressure pump; 14, 18: a stop valve; 15, 25: an inclusion tank; 16, 26: a stirrer; 17, 27: a thermostatic chamber; 24: an

Citation 5: Japanese Patent Laid-Open Publication No. 4-290835

extraction tank; 28, 29: a decompression valve.

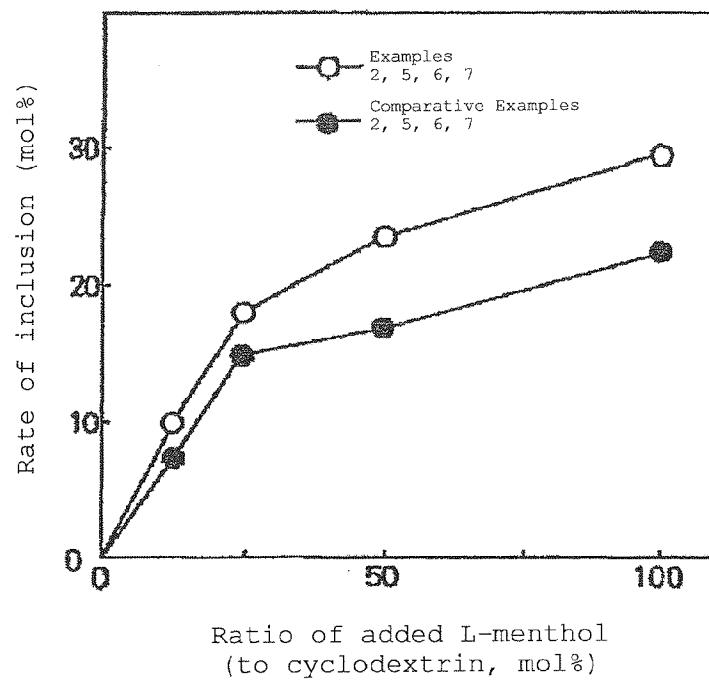
[Fig. 3]

Relationship between the rate of inclusion of
L-menthol and the pressure



[Fig. 4]

Relationship between the rate of inclusion of L-menthol and the molar ratio of added L-menthol



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-290835

(43) 公開日 平成4年(1992)10月15日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 B 63/02	B	8217-4H		
A 6 1 L 9/01	R	7108-4C		
B 0 1 D 11/00		6525-4D		
C 0 7 C 35/12		8827-4H		
C 1 1 B 9/02		2115-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平3-52604	(71) 出願人	000004569 日本たばこ産業株式会社 東京都品川区東品川4丁目12番62号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月18日	(72) 発明者	鈴木 順二 神奈川県横浜市緑区梅が丘6番地2 日本 たばこ産業株式会社たばこ中央研究所内
		(72) 発明者	朝飛 宏子 神奈川県横浜市緑区梅が丘6番地2 日本 たばこ産業株式会社たばこ中央研究所内
		(72) 発明者	米井 祥男 神奈川県横浜市緑区梅が丘6番地2 日本 たばこ産業株式会社たばこ中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 鈴江 武彦

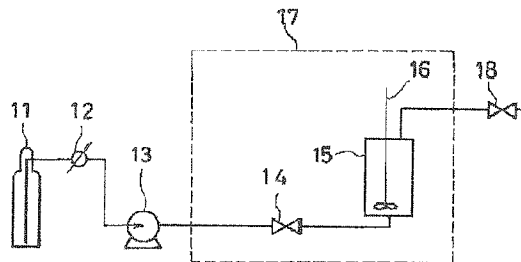
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 包接化合物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、従来より少ない二酸化炭素消費量で、ゲスト成分の包接率の高い包接化合物を製造することを目的とする。

【構成】 第一工程として、ゲスト成分およびホスト成分を予め包接槽15内に充填し、第二工程として、二酸化炭素を包接槽15内に圧入し、こうして、前記ゲスト成分を溶解させることにより、前記ゲスト成分の飽和溶解相を形成し、第三工程として、攪拌器16を作動させて温度調節しながら、包接槽15内において前記飽和溶解相と前記ホスト成分とを接触させることにより、前記ゲスト成分を前記ホスト成分に包接させ、前記第一工程においては、前記第二工程で飽和溶解相が形成された後も未溶解のゲスト成分が残存し得るような過剰量のゲスト成分を、前記包接槽15に充填することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲスト成分およびホスト成分を予め包接槽内に充填する第一工程と、該包接槽内に高圧二酸化炭素を導入して前記ゲスト成分を溶解させることにより、前記ゲスト成分の飽和溶解相を形成する第二工程と、前記包接槽内において該飽和溶解相と前記ホスト成分とを接触させることにより、前記ゲスト成分を前記ホスト成分に包接させる第三工程とを具備し、前記第一工程においては、前記第二工程で飽和溶解相が形成された後も未溶解のゲスト成分が残存し得るような過剰量のゲスト成分を、前記包接槽に充填することを特徴とする包接化合物の製造方法。

【請求項2】 前記第一工程において、ホスト成分量に対して10～50重量%の水を添加することを特徴とする請求項1記載の包接化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高圧二酸化炭素を媒体とした、包接化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、植物、果実等から抽出される天然香気成分を効率よく回収するために、包接化合物を応用した方法が提案されている。

【0003】この方法は、天然物から抽出された不安定な天然香気成分等のゲスト成分を、ホスト成分に包接させて包接化合物とし、こうして前記ゲスト成分を安定化させて回収するものである。

【0004】上記包接化合物の形成におけるホスト成分としては、一般的に、サイクロデキストリン類が用いられる。このサイクロデキストリン類は、ブドウ糖分子が環状に結合した特殊なオリゴ糖であり、外周部において親水性を、内孔部において親油性を夫々示し、該内孔部に各種の分子を包接する機能を備えた環状構造をとっている。このため、該サイクロデキストリン類は、内部に様々な物質を吸着して包接化合物を形成することができ、この機能が利用され、食品や医薬等の様々な分野で使用されている。

【0005】その具体的な作用としては、例えば、揮発性物質をサイクロデキストリンに包接させることによって不揮発性化して安定化させること、酸化や光分解を受け易い物質を同様に包接させて保護すること、様々な物質を包接することによる物理的性質（溶解度、吸湿性、硬化速度、晶析性等）を改善すること、化学反応性の変化を可能にすることが挙げられる。このように、サイクロデキストリン類は、不安定な天然香気成分を包接し安定化させて回収するために、特に好適な化合物である。

【0006】上記天然香気成分を回収するための包接化合物の製造方法としては、例えば、月刊フードケミカル、11、31～66頁、1989年、および特開昭50-82262号公報記載の方法が挙げられる。この方法では、まず常温常

圧下において、水または適切な溶媒中で、ゲスト成分（被包接成分、天然香気成分等）を、ホスト成分（サイクロデキストリン類）と混合攪拌して該ホスト成分に包接させる。更に、凍結乾燥、噴霧乾燥、または減圧乾燥等の処理を施すことによって、目的の包接化合物を得る。しかし上記方法では、得られた包接化合物における、ゲスト成分の包接率が低いという点で問題である。

【0007】これに対し、近年、高圧ガスを媒体とする超臨界二酸化炭素抽出法を用いた、包接化合物の製造方法が提案されている。この例として、特開昭 62-148598号公報記載の方法が挙げられる。

【0008】図2は、当該方法の一般的なフロー図であり、同図を参照して説明する。まず、ゲスト成分（天然香気成分）を含有する物質が充填された抽出槽24中に、二酸化炭素ポンプ21より、加圧ポンプ23を通して、臨界点以上に加圧および加温した二酸化炭素を供給する。こうして、抽出槽24中で超臨界二酸化炭素と、前記ゲスト成分（天然香気成分）を含有する物質とを接触させて、この超臨界二酸化炭素中にゲスト成分を溶解させる。次に、この溶解相を、減圧バルブ29を通して、ホスト成分（サイクロデキストリン）が充填された包接槽25に供給し、圧力または温度を低下させて該溶解相中のゲスト成分を分離させ、これをホスト成分に包接させる。

【0009】しかし上記方法では、抽出槽24におけるゲスト成分の抽出工程、包接槽25におけるホスト成分への包接工程、更に、包接槽25からの二酸化炭素の排出工程とが、連続的に行われる流通式であるという点に問題がある。

【0010】即ち、上記方法の操作において、減圧バルブ28で設定された圧力での飽和溶解度に相当する量のゲスト成分が、減圧バルブ28を通して包接槽25から排出されてしまう。従って、理論上、排出される二酸化炭素の量と、排出圧力におけるゲスト成分の飽和溶解度との積に相当する多量のロスが生ずる。同時に、二酸化炭素が連続的に流通しているため、その消費量が多くなるという点も問題である。

【0011】また、上記方法の操作の初期段階では、前記溶解相におけるゲスト成分の濃度が高く、包接槽25において効率よくホスト成分への包接が進行するが、時間の経過と共に、前記溶解相におけるゲスト成分の濃度が低下し、これに伴ってホスト成分への包接効率が低下する。更に、逆反応として、一度形成された包接化合物からゲスト成分の脱離が生ずる。この結果、上記方法では、ゲスト成分の包接率の高い包接化合物を得ることができない。

【0012】更に、上記方法ではその抽出工程において、ゲスト成分は、超臨界二酸化炭素に理論上その飽和溶解度まで溶解する。ところが、該溶解相は包接槽25に供給される際、減圧バルブ29で包接槽25内の圧力

まで減圧されるため、この圧力での飽和溶解度を超える量のゲスト成分が、包接槽25内で包接される前に該溶解相から析出する。該析出物は、抽出槽24および包接槽25を連結する配管の内壁等に付着して、操作の障害となり、またゲスト成分のロスとなる。

【0013】この他、特開昭 63-141559号公報では、前記流通式の方法に対して、ゲスト成分の抽出工程とホスト成分への包接工程とを、半回分式で行う方法が開示されている。この方法は、前記流通式方法の抽出槽24中において、超臨界二酸化炭素とゲスト成分とを接触させて、この超臨界二酸化炭素相にゲスト成分を溶解させる工程を、一定時間だけ行うものである。そして、抽出槽24および包接槽25の間に設けられた減圧バルブ29を調節して、形成された溶解相を包接槽25に一定圧となるように供給する。

【0014】しかし、上記半回分式方法においても、前記流通式の方法と同様に、操作の初期段階では、効率よくホスト成分への包接が進行するが、時間の経過と共に、ホスト成分への包接効率が低下する。また、包接槽25において、一度形成された包接化合物からゲスト成分の脱離が生じ、更に、この脱離反応と、本来進行すべき包接反応とが競合状態となり、この状態で、形成される包接化合物のゲスト成分の包接率が決定される。このため、該包接率を一定値以上に高めることは困難である。

【0015】以上のように、従来の方法では、ゲスト成分の包接率の高い包接化合物を得ることができず、不安定な天然香気成分等を効率よく回収することができない。また、従来の方法では、媒体である二酸化炭素の消費量が多い等、経済性の点で非常に問題がある。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を鑑みてなされたもので、その課題とするところは、二酸化炭素を媒体とした、ゲスト成分の包接率が高い包接化合物を製造する方法を提供することである。更に詳しくは、本発明の課題は、従来より少ない二酸化炭素消費量で、高包接率の包接化合物を製造する方法を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の包接化合物の製造方法は、ゲスト成分およびホスト成分を予め包接槽内に充填する第一工程と、該包接槽内に高圧二酸化炭素を導入して前記ゲスト成分を溶解させることにより、前記ゲスト成分の飽和溶解相を形成する第二工程と、前記包接槽内において該飽和溶解相と前記ホスト成分とを接触させることにより、前記ゲスト成分を前記ホスト成分に包接させる第三工程とを具備し、前記第一工程においては、前記第二工程で飽和溶解相が形成された後も未溶解のゲスト成分が残存し得るような過剰量のゲスト成分を、前記包接槽に充填することを特徴とする。図1は、

本発明の方法を実施する一般的なフロー図であり、以下、同図を参照して本発明の詳細を説明する。

【0018】まず、前記第一工程として、ゲスト成分およびホスト成分を予め包接槽15内に充填する。該包接槽15には、攪拌機能（例えば、攪拌器16等）および温度調節機能が備えられていることが好ましい。

【0019】該第一工程において、前記ゲスト成分としては、例えば、食物、果実等の芳香成分（リモネン、リナロール等）、辛味成分（イソチオシアン酸アリル等）、メントール等の揮発性物質、酸化し易い物質（脂肪酸、ビタミン類等）、分解変質し易い物質（天然色素等）が使用され得る。

【0020】また、前記第一工程において、単一の化合物のみならず、ゲスト成分を含有する物質、例えば、植物体自体（花、果実等）を包接槽15に充填してもよい。この場合、操作終了後、該植物体をホスト成分と分離させる必要がある。

【0021】一方、前記ホスト成分としては、上述したようにサイクロデキストリン類が使用され得る。具体的には、例えば、デンプンに酵素を作用させて得られる従来型のサイクロデキストリン類、該従来型のサイクロデキストリン類にマルトオリゴ糖を付加させて得られる分岐型サイクロデキストリン類（グルコシル- α -サイクロデキストリン、マルトシル- α -サイクロデキストリン、ジマルトシル- α -サイクロデキストリン、ジグルコシル- α -サイクロデキストリン）が挙げられる。

【0022】以上の第一工程において充填されるゲスト成分量は、前記第二工程で飽和溶解相が形成された後も未溶解のゲスト成分が残存し得るような過剰量であることが必要である。具体的には、ゲスト成分のホスト成分に対するモル比率として、0.01～1、好ましくは0.125～0.75である。

【0023】更に、前記第一工程においては、少量の水を添加することが望ましい。これは、以下の理由に因るものである。即ち、前記第一工程において、ホスト成分として市販のサイクロデキストリンが使用される場合、以下の工程での包接反応は、前記ホスト成分の外周部と内孔部における疎水性との差によって生ずると推定されるためである。

【0024】詳述すれば、ホスト成分の外周部に存在する疎水性のゲスト成分は、ホスト成分の外周部の親水性に反発して、疎水性であるホスト成分の内孔部へ移動し、該ホスト成分に包接される。このため、最初にゲスト成分が存在するホスト成分の外周部において、親水性を増加させることにより、前記ホスト成分の外周部および内孔部における疎水性との差が大きくなり、前記ゲスト成分のホスト成分の外周部から内孔部への移動が顕著になる。即ち、ホスト成分の外周部に水を存在させることによって、得られる包接化合物の包接率がより高められる。従って、前記第一工程において、少量の水を添加

することが望ましい。この水の添加量は、ホスト成分量に対して10~50重量%、好ましくは25~40重量%である。

【0025】次に、前記第二工程として、ストップバルブ18を閉じ、ストップバルブ14を開放して、加圧ポンプ13を作動させ、二酸化炭素を包接槽15内に圧入する。こうして、前記ゲスト成分を高圧二酸化炭素に溶解させ、前記ゲスト成分の飽和溶解相を形成する。該第二工程において、包接槽15内の圧力は、0~500kg/cm²、好ましくは50~300kg/cm²に設定され得る。

【0026】次に、前記第三工程として、ストップバルブ14を閉じ、攪拌器16を作動させて温度調節しながら、包接槽15内において前記飽和溶解相と前記ホスト成分とを接触させることにより、前記ゲスト成分を前記ホスト成分に包接させる。

【0027】該第三工程における包接槽15内の設定温度は、10~80℃、好ましくは40~50℃であり、この温度は、恒温槽17によって安定されている。また、第三工程における反応時間は30分~2時間である。尚、前記第二および第三工程は、ほぼ同時に進行する。

【0028】次いで、前記三工程終了後、ストップバルブ18を開けて包接槽15内の圧力を開放し、形成された包接化合物を取り出す。該包接化合物は、最終的に通常の方法によって乾燥させることにより得られるが、残存する余分なゲスト成分を適切な溶媒によって洗浄させた後、乾燥させてもよい。

【0029】

【作用】本発明の包接化合物の製造方法は、その第二工程において、ゲスト成分が高圧二酸化炭素にその溶解度の平衡値まで溶解して飽和溶解相となった後、第三工程においてホスト成分に接触して包接される。前記第二工程後においては、未溶解のゲスト成分が残存し得るため、前記ゲスト成分がホスト成分への包接反応によって消費された分だけ高圧二酸化炭素に溶解し、上記同様に、再度第二および第三工程の反応サイクルを繰り返す。従って、ホスト成分は、常にゲスト成分が飽和状態となった高圧二酸化炭素溶解相と接触して、該ゲスト成分を包接していくため、最終的に得られる包接化合物においてゲスト成分の包接率が向上する。

【0030】また、本発明の包接化合物の製造方法では、前記第一工程において、一定量のゲスト成分およびホスト成分を他の成分に先立って包接槽内に充填し、その後の工程において、充填されたゲスト成分量だけ、同一容器内において包接反応を進行させる回分式の方法である。従って、本発明の方法では、従来技術のように媒体である二酸化炭素を連続的に流通させる必要がなく、二酸化炭素の消費量が低減される。

【0031】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。尚、この実施例は、本発明の理解を容易にする目的で記載される

ものであり、本発明を限定するものではない。また、以下の各実施例は、図1に示す回分式フローに従った実験装置において、各比較例は、図2に示す流通式フローに従った実験装置において夫々行った。

(実施例1)

【0032】市販の分岐サイクロデキストリン粉末(ホスト成分)35gに、水15gを加えて水溶液とした。このサイクロデキストリン水溶液、および該サイクロデキストリンと当モル(4g)のL-メントール(ゲスト成分)を、包接槽15内に充填した。次に、ストップバルブ18を閉じ、ストップバルブ14を開放して、加圧ポンプ13を作動させて、二酸化炭素を包接槽15内に圧入した。次に、ストップバルブ14を閉じて、包接槽15内を、圧力50kg/cm²、温度50℃の条件で、攪拌器16によって2時間攪拌(1200rpm.)し、包接反応を進行させた。

【0033】その後、ストップバルブ18を開放し、包接槽15からL-メントール・サイクロデキストリン包接粉末を取り出し、これを凍結乾燥した。更に、クロロホルムによって該包接粉末を洗浄して、包接されていないL-メントールを除去した。次いで、洗浄された包接粉末を一定量とり、水4mlに溶解することによってL-メントールを脱離させ、更に、クロロホルム1mlを加えて攪拌し、L-メントールを抽出した。このL-メントールを抽出したクロロホルム層をガスクロマトグラフにより分析した。尚、上記実施例の全工程において消費された二酸化炭素量は、合計21.66リットルであった。

(実施例2~4) 前記包接反応時の圧力を100, 200, 300kg/cm²とすることを除いて、実施例1と同様の操作および分析を行った。

(比較例1：流通式方法による包接化合物の製造)

【0034】実施例1と同様の方法で調製したサイクロデキストリン水溶液を、包接槽25に充填し、当モルのL-メントールを抽出槽24に充填した。該抽出槽24から包接槽25中に、二酸化炭素ポンプ21より、加圧ポンプ23を通し、二酸化炭素流量0.6リットル/分で圧入した。次に、包接槽25内を減圧バルブ28によって圧力50kg/cm²に調整し、温度50℃で、攪拌器26によって2時間攪拌(1200rpm.)して、包接反応を進行させた。その後、包接槽25からL-メントール・サイクロデキストリン包接粉末を取り出し、実施例1と同様の処理および分析を行った。尚、上記比較例の全工程において消費された二酸化炭素量は、合計82.82リットルであった。

(比較例2~4) 前記包接反応時の圧力を100, 200, 300kg/cm²とすることを除いて、比較例1と同様の操作および分析を行った。

(比較例1：常温常圧における包接化合物の製造)

【0035】実施例1と同様の方法で調製したサイクロデキストリン水溶液に、予め少量のエタノールに溶解し

たL-メントール(4g)を混合し、室温下で5分間高速攪拌機(10000rpm.)で攪拌した。次いで、該混合溶液を凍結乾燥した後、実施例1と同様の方法で包接量を測定した。

(比較例2 : 半回分式方法による包接化合物の製造)

【0036】実施例1と同様の方法で調製したサイクロデキストリン水溶液を、包接槽25に充填し、当モルのL-メントールを抽出槽24に充填した。二酸化炭素ポンプ21より、該抽出槽24および包接槽25に、加圧ポンプ23を作動させ、二酸化炭素を一定量ずつ供給し、
10 圧力は、減圧バルブ28によって圧力100kg/cm²に調整し、温度50℃で、攪拌器26によって攪拌(1200*

*rpm.)して、包接反応を進行させた。

【0037】包接終了後、抽出槽24および包接槽25内の二酸化炭素を放出し、包接槽25からL-メントール・サイクロデキストリン包接粉末を取り出し、実施例1と同様の処理および分析を行った。

【0038】上記実施例1~4、および比較例1~4、1、2で得られたメントールの包接量(包接率)、および各実施例および比較例において消費された二酸化炭素量の結果を下記表1に示す。

【0039】

【表1】

設定圧力 ₂ (kg/cm ²)	実施例1~4 (回分式)		比較例1~4 (流通式)	
	ガス量, l * a	包接量, mg/g* b (包接率, モル%) * c	ガス量, l * a	包接量, mg/g* b (包接率, モル%) * c
50 (実施例1, 比較例1)	21.66	36.43 (29.4)	82.82	1.22 (1.0)
100 (実施例2, 比較例2)	57.18	36.68 (29.6)	184.1	28.07 (22.6)
200 (実施例3, 比較例3)	109.49	27.31 (22.0)	233.94	19.01 (15.3)
300 (実施例4, 比較例4)	112.39	25.98 (21.0)	241.0	16.24 (13.1)

・比較例1* : 室温、常圧における包接量(包接率), 27.54(22.2)

・比較例2* : 半回分式方法における包接量(包接率), 7.67(6.2)

二酸化炭素消費量, 78.79g

* a, ガス量: 各例全工程中における二酸化炭素消費量

* b, 包接量: サイクロデキストリン1g当りのメントール包接重量

* c, 包接率: サイクロデキストリンに対する、メントール包接モル比率

【0040】また、上記表1の結果を基に、各実施例および比較例におけるL-メントールの包接率を、夫々の包接反応時における圧力に対してプロットして、L-メントールの包接率および圧力の関係を表したものを図3に示す。

【0041】表1および図3に示す如く、本発明の製造方法によれば、従来の方法による場合に比べ、包接率の高い包接化合物が得られる。また、本発明の製造方法によれば、媒体である二酸化炭素の消費量が低減される。

(実施例5~7)

【0042】包接槽15内に充填される、L-メントールのサイクロデキストリンに対するモル添加率を12.5モル%、25.0モル%、50モル%とすることと、前記包接反応

時の圧力を100kg/cm²とすることを除いて、実施例1と同様の操作および分析を行った。

(比較例5~7 : 流通式方法による包接化合物の製造)

【0043】抽出槽24内に充填されるL-メントールの、包接槽25内に充填されるサイクロデキストリンに対するモル添加率を12.5モル%、25.0モル%、50モル%とすることと、前記包接反応時の圧力を100kg/cm²とすることを除いて、比較例1と同様の操作および分析を行った。

【0044】上記実施例5~7、および比較例5~7で得られたL-メントールの包接量(包接率)、および各実施例および比較例において消費された二酸化炭素量の結果を下記表2に示す。

【0045】

【表2】

	実施例2, 5, 6, 7 (回分式)		比較例2, 5, 6, 7 (流通式)	
	ガス量, l * a	包接量, mg/g * b (包接率, モル%) * c	ガス量, l * a	包接量, mg/g * b (包接率, モル%) * c
12.5 (実施例5, 比較例5)	68.00	12.32 (9.9)	92.70	8.75 (7.1)
25.0 (実施例6, 比較例6)	74.20	22.23 (17.9)	133.30	18.43 (14.9)
50.0 (実施例7, 比較例7)	79.64	28.79 (23.2)	140.46	20.87 (16.8)
100 (実施例2, 比較例2)	57.18	36.68 (29.6)	184.10	28.07 (22.6)

* a, ガス量: 各例全工程中における二酸化炭素消費量

* b, 包接量: サイクロデキストリン 1g 当りのメントール包接重量

* c, 包接率: サイクロデキストリンに対する、メントール包接モル比率

* d, 添加率: L-メントールの、対デキストリンモル添加率

【0046】また、上記表2の結果を基に、各実施例および比較例におけるL-メントールの包接率を、夫々のL-メントールのモル添加率に対してプロットして、L-メントールの包接率およびL-メントールのモル添加率の関係を表したものを、図4に示す。

【0047】尚、この表2および図4において、前記実施例2および比較例2のデータを、前記サイクロデキストリンに対するL-メントールのモル添加率 100モル%の場合のデータとして記載した。

【0048】表2および図4に示す如く、本発明の製造方法によれば、従来の方法による場合に比べ、包接率の高い包接化合物が得られる。また、本発明の製造方法によれば、媒体である二酸化炭素の消費量が低減される。

【0049】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の包接化合物の製造方法は、ゲスト成分の包接率が高め、媒体である二酸化炭素の消費量を低減させる上で顕著な効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における包接化合物の製造方法の一般的なフロー図。

【図2】流通式または半回分式における包接化合物の製造方法のフロー図。

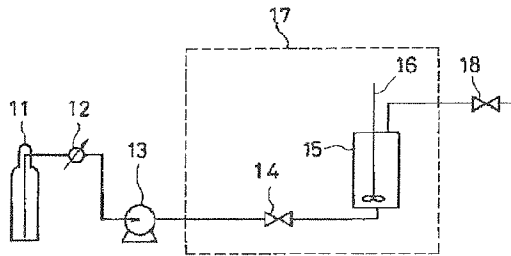
【図3】L-メントールの包接率を、夫々の包接反応時における圧力に対してプロットした図 (L-メントールの包接率および圧力の関係を示す図)。

【図4】L-メントールの包接率を、夫々のメントールのモル添加率 (サイクロデキストリンに対するモル比率) に対してプロットした図 (L-メントールの包接率およびL-メントールのモル添加率の関係を示す図)。

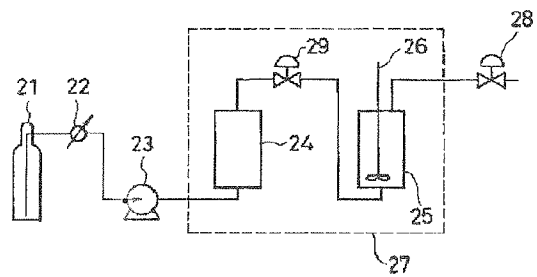
【符号の説明】

11, 21…二酸化炭素ポンプ、12, 22…冷却器、13, 23…加圧ポンプ、14, 18…ストップバルブ、15, 25…包接槽、16, 26…攪拌器、17, 27…恒温槽、24…抽出槽、28, 29…減圧バルブ

【図1】

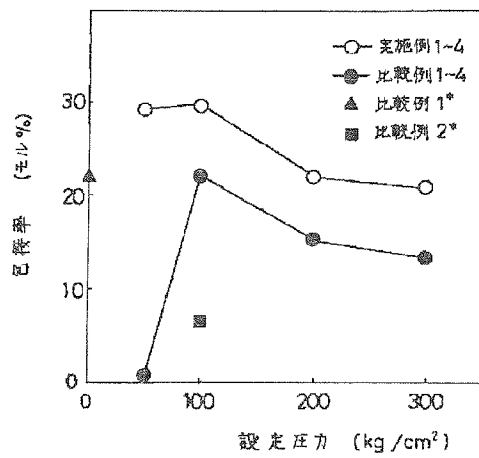


【図2】



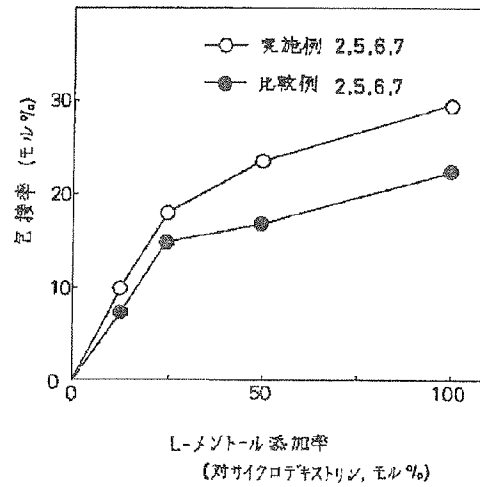
【図3】

L-メントールの溶解率および圧力の関係



【図4】

L-メントールの溶解率およびL-メントールのモル添加率の関係



フロントページの続き

(72)発明者 重松 仁

神奈川県横浜市緑区梅が丘6番地2 日本
たばこ産業株式会社たばこ中央研究所内